

第5章 電解研磨に於ける水素病の再検討

我々は遠心バレル研磨と電解研磨のみの組合せ処理で、その後の真空熱処理を省いたアニーフリーの表面処理法を開発しようとしている。そのためには、3.9 節で直面した水素病の原因である水素吸蔵が、どのプロセスで起こったかを調べる必要がある。従来の経験ではそのプロセスは電解研磨にあると推測されている。ここでは、TRISTAN の超伝導空洞の R&D で開発された横型連続電解研磨工程での水素吸蔵を詳しく再検討する。

5.1 横型連続電解研磨法での水素病の起きない例の発見

従来、電解研磨中に水素吸蔵が起ると考えられてきた。TRISTAN の R&D 期にも横型連続電解研磨（以下、電解研磨と略記する）で水素病を調べる実験が行われ、実際に水素病が観察された経緯がある[5-1]。しかし、その時は空洞の製作は企業に外注していたため、製作工程まで十分に管理できなかった。つまり、ニオブ空洞の水素吸蔵の真のプロセスを見つけ出すには、電解研磨だけに焦点を当てるのではなく、より広い視野が必要である。幸い L バンド単セル空洞は KEK 所内製作が可能で、製作プロセスを全て管理した上で電解研磨の水素病を調べることができる。

まず、所内製作で L バンド単セル空洞を製作した。東京電解の RRR=200 の 2.5t、280φのニオブ板から、深絞り成形法（TRISTAN では液圧成形）でハーフセルをプレス成形した。それを正寸トリム加工し、ハーフセルを製作した。赤道部とアイリス部の溶接部分を化学研磨で片面 10 20μm 研磨し、そのあと赤道部の電子ビーム溶接、ビームパイプの電子ビーム溶接を行った。電子ビーム溶接は赤道部はデフォーカスビームによる内面溶接、ビームパイプは外面貫通ビーム溶接である。赤道部溶接シームは勿論、ハーフセル内面には一切の機械研磨を施さなかった。この空洞に横型連続電解研磨を約 25μm ずつ追加し、空洞性能を測定して水素病の有無を調べた。水素病の判定は 4.2 節に述べた方法で行った。図 5-1 にそれぞれの電解研磨量について、急冷測定と 100K に曝した後での残留表面抵抗の差を示す。この差が水素病の程度を意味する。合計 200μm 以上を研磨除去した後でも有意な差が観察されず、水素病が確認されなかった[5-2]。多量電解研磨で水素病が起きない例が見つかった。また、この時最大加速電界を測定したところ、赤道部で約 200 μm の電解研磨により 40MV/m の非常に高い加速電界が達成された（図 5-2）。

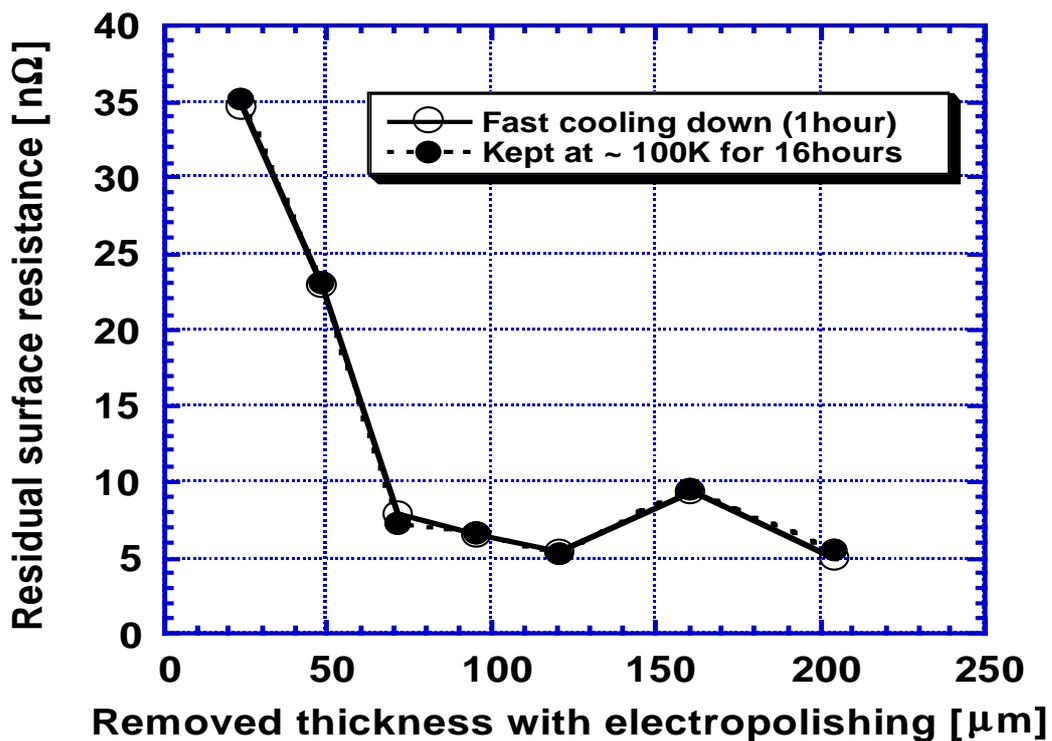


図 5-1. 多量電解研磨の後に水素病が観察されなかった例

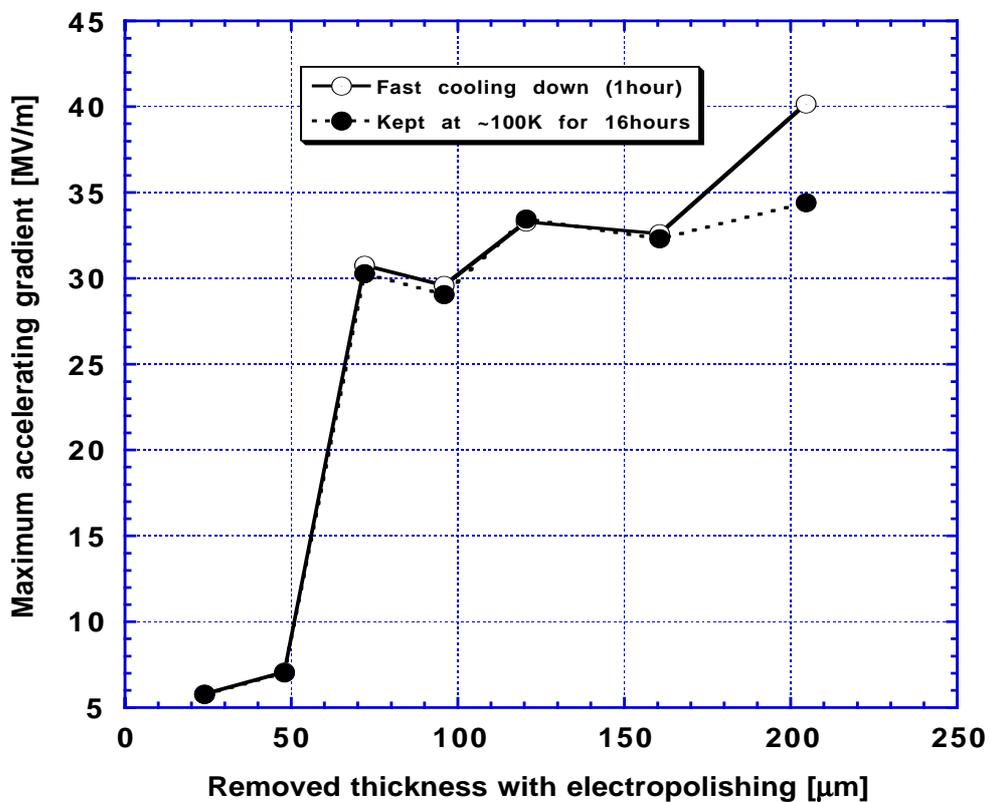


図 5-2. 多量電解研磨量と最大加速電界

5.2 電解研磨で可能な水素吸蔵プロセスの把握

上記の結果は、予想されたものと全く異なる。電解研磨は場合によっては水素吸蔵を起さないことを示す例であり、我々の機械研磨と電解研磨を組合せたアニールフリーの表面処理の開発に光明を与える結果である。そして 4.10 節で起こった水素病の原因は、電解研磨よりも遠心バレル研磨にあると推論される。しかし、その問題に進む前に、ここでは電解研磨自体の水素吸蔵プロセスについて詳しく調べておくことにする。

電解研磨中の水素吸蔵に関して、以下の可能性が考えられる。1) 電解研磨中、ニオブ空洞（陽極）に電圧が印加されていない状態で研磨液に浸っている時（研磨液から H^+ の侵入）、また 2) その時の研磨液の温度効果、3) 昔の間欠電解研磨（3 分通電-3 分攪拌）、4) 陰極カソードバックの効果。これらの効果を L バンド空洞を使って調べた。結果を表 5-1 にまとめる。まず、リファレンスになる空洞性能として、急冷による空洞の残留抵抗（ $5.8n\Omega$ ）と 100K に曝した後の残留抵抗（ $6.1n\Omega$ ）を測定して水素病が無いことを確認した。ここで我々の表面抵抗の測定精度は $0.5n\Omega$ 程度である。

5.2.1 30 電解研磨液 3 時間浸漬による水素吸蔵

上記の電解研磨で水素病を起さなかった空洞内に電解研磨液を満たし、その液温度を 30 にキープして 3 時間浸漬した。3 時間の設定は、昔の間欠電解研磨法で空洞内面を $100\mu m$ 研磨する場合、6 時間の電解研磨時間を必要とし、その中で空洞は半分の時間（3 時間）は攪拌のために電圧をかけない状態である。浸漬時間は、昔の間欠電解研磨を意識して決めた。この場合、急冷による残留表面抵抗は $5.4n\Omega$ で、100K に 16 時間さらした後の残留表面抵抗は、 $6.3n\Omega$ で $0.9n\Omega$ の増加が観察された。有意な増加と見なされるが、この程度では水素病の発生とは呼べない。従って、30 の研磨液浸漬では水素吸蔵の大きな原因とはならない。

5.2.2 電解研磨液浸漬での液温効果

電解研磨液浸漬時の液温が水素病にどの程度影響するかを調べるために、同じ空洞を使って液温を 45 に保持して同様の実験を行った。急冷と 100K に曝した後の残留表面抵抗の差は $6.8n\Omega$ と有意な増加を示し、水素病の兆候を来した。この水素病による Q 値の劣化分は、 3.7×10^{10} である。

5.2.3 吸蔵水素の表面トラップ

電解研磨液浸漬で吸蔵された水素がニオブ表面付近にトラップされているかどうかを調べることは、その対策においても非常に興味のあるところである。もし、表面付近にトラップされていれば、今や水素吸蔵を起こさない電解研磨でその層を除去することによって、空洞を水素病から回復させることができるかも知れない。前節で述べた 45 で電解研磨液に浸漬して軽い水素病を示した空洞に横型連続電解研磨で 33 μm を施して水素病の変化を調べた。急冷と 100K に曝した後での残留表面抵抗の変化は 2.5n Ω であり連続電解研磨前の結果より水素病による表面抵抗の増加分は 4.3n Ω 減少した。このことは、45 の研磨液への浸漬で吸蔵された水素の多くは表面から

表 5-1. 電解研磨での水素吸蔵プロセス

Surface treatment	R_{res} and ΔR_{res} [n Ω] after and before keeping at 100 K for 16 hr				$\Delta (\Delta R_{\text{res}})$ Difference of level of hydrogen Q-disease
	before the surface treatment		after the surface treatment		
	R_{res} before keeping at 100 K	ΔR_{res}	R_{res} before keeping at 100 K	ΔR_{res}	
	R_{res} after keeping at 100 K		R_{res} after keeping at 100 K		
dipping in 30 °C EP solution for 3 hr	5.8	0.3	5.4	0.9	+0.6 (increased a little)
	6.1		6.3		
dipping in 45 °C EP solution for 3 hr	5.4	0.9	4.5	6.8	+5.9 (increased)
	6.3		11.3		
continuous EP 30 °C for ~1.5 hr (33 μm)	4.5	6.8	5.7	2.5	-4.3 (decreased)
	11.3		8.2		
intermittent EP 30 °C for 6hr (82 μm)	5.7	2.5	8.7	15.1	+12.6 (increased)
	8.2		23.8		
continuous EP 30 °C for ~2.5 hr (55 μm)	8.5	11.6	5.3	10.9	-0.7 (decreased a little)
	20.1		16.2		
continuous EP 30 °C for ~5 hr without cathode bag (110 μm)	5.3	10.9	8.1	14.4	+3.5 (increased)
	16.2		22.5		

数十 μm の範囲にトラップされていることを示唆する。仮に表面からの水素のトラップ濃度が指数関数的依存性を持つとしてその深さを推定すると次のように 33 μm となる。

$$R_H(d) = C \cdot \exp\left(-\frac{x}{d}\right), \quad \therefore R_H(0) = 6.8, R_H(33) = 2.5$$

$$d = 33 \cdot \ln \frac{6.8}{2.5} = 33 \times 1.00063 = 33.0 \mu\text{m}$$

5.2.4 間欠電解研磨法での水素吸蔵

5.2.3 で研磨液温が高くかつ空洞に電圧がかかっていない時、ニオブに水素が吸蔵されることが分かった。このことから昔の間欠電解研磨法の場合に電解研磨工程で水素が吸蔵されたことが納得できる。ここでは、L バンド空洞を使って、実際に間欠電解研磨を試み、その水素病の程度を調べた。昔の間欠電解研磨方式では、オープン容器の中に空洞全体を浸漬して電解研磨するので、フッ化水素ガスが蒸発して作業環境が非常に悪い[5-1]。そこで、同じ空洞で横型連続電解研磨システムを使って、3 分通電-3 分攪拌の工程を繰り返し、空洞内面を 82 μm 研磨した。昔の間欠電解研磨では空洞内外面を研磨しており、今回の試験は内面のみである。今回のシミュレーションのほうが吸蔵水素量が半分程度少ないと推定される。

表 5-1 に試験結果を示す。急冷時に比較し 100K に曝した後の残留表面抵抗では、15.1n Ω の増加が観察され、水素病が確認された。この間欠電解研磨では、液温を 30 にキープした。しかし電解研磨反応でニオブの表面温度がそれ以上に上がり、攪拌工程で電圧を落とした直後では 30 よりも高かったと推測される。このために一層水素吸蔵が促進された可能性がある。

5.2.5 横型連続電解研磨法による水素病回復再試験

5.2.4 で間欠電解研磨での水素病が確認された。ここでは、同じ空洞に横型連続電解研磨で表面を除去して、水素病が回復するかどうかの再試験を行った。電解研磨で 55 μm 研磨した結果、表 5-1 に示すように、この試験では急冷と 100K 保持後の残留表面抵抗の差が 10.9n Ω となり、5.2.4 の場合より 4.2n Ω 減少して水素病の回復傾向が確認された。しかし、55 μm 研磨除去したにも関わらず、水素病の十分な回復には至らなかった。その理由としては、間欠電解研磨では電解発熱反応により、攪拌時の空洞の平均表面温度は研磨液の平均温度よりも高い。そのために同じ液温での研磨液浸漬の場合より

も多くの水素が吸蔵されるためと考えられる。この結果から、一度水素病を起こした空洞を横型連続研磨しても、空洞の履歴ごとに水素のトラッピング深さが異なることが予想される。

5.2.6 テフロンバッグの効果

水素吸蔵に関するカソードバッグの効果を調査した。図 5-3 に示すように、電解研磨中に陰極で発生する水素ガスがニオブ表面に当たるとガスマークやガスの流れ跡が残る。KEK ではその問題を防ぐために陰極の回りをポーラスなテフロン・クロスで囲って、水素ガスの拡散を防ぐ工夫をしている。ここでは、このテフロンバッグ(カソードバッグ)が水素吸蔵防止に寄与しているかどうかを調べた。

5.2.5 の空洞にテフロンバッグを着けずに横型連続電解研磨を施し 110 μm 表面除去した。急冷した場合に比較して 100K に曝した後の残留表面抵抗は 14.4n Ω 増加し、5.2.5 の 10.9n Ω よりも 3.5n Ω 増加し、水素病がより顕著になった。従って、テフロンバッグは水素吸蔵対策としても有効であることが分かった。



図 5-3 . 横型連続電解研磨でテフロンバッグを付けない場合、ニオブ表面に発生した水素ガスマーク

5.3 ニオブサンプルの溶融ガス分析による対応試験

前節では、ニオブ超伝導空洞に各種表面処理を行い、空洞性能を測定して水素病の評価をした。ここでは、同様の処理をニオブサンプルに施し、そのサンプル中の水素濃度を測定し、各々の処理での水素吸蔵量を調べる。5.2 節で分かったように、吸蔵水素は場合に

よっては表面数十 μm の深さ範囲にトラップされていることがあるが、このガス分析法では、ニオブバルク全体での平均値しか求まらない。従って、それだけ感度が落ちることは避けられない。しかし、このサンプル分析は簡単であり、分析結果と水素病との間にはっきりした相関性が確認できれば、空洞を測定しなくてもサンプルを処理してその結果を予測することができる。今後の開発にとり非常に便利な方法になる。

5.3.1 基準ニオブサンプルの水素濃度

東京電解製の RRR=200、2.5t のニオブ平板から幅 10mm、長さ 100mm のテストサンプル複数枚切り出し、それを化学研磨で表面クリーニングした後、750 x 3 時間のアニールを行いニオブサンプル中の水素を脱ガスした後、溶融ガス分析して水素濃度を分析した（分析法については、第 4 章を参照）。結果は図 5-4 に示す通りで 1ppm 以下であった。

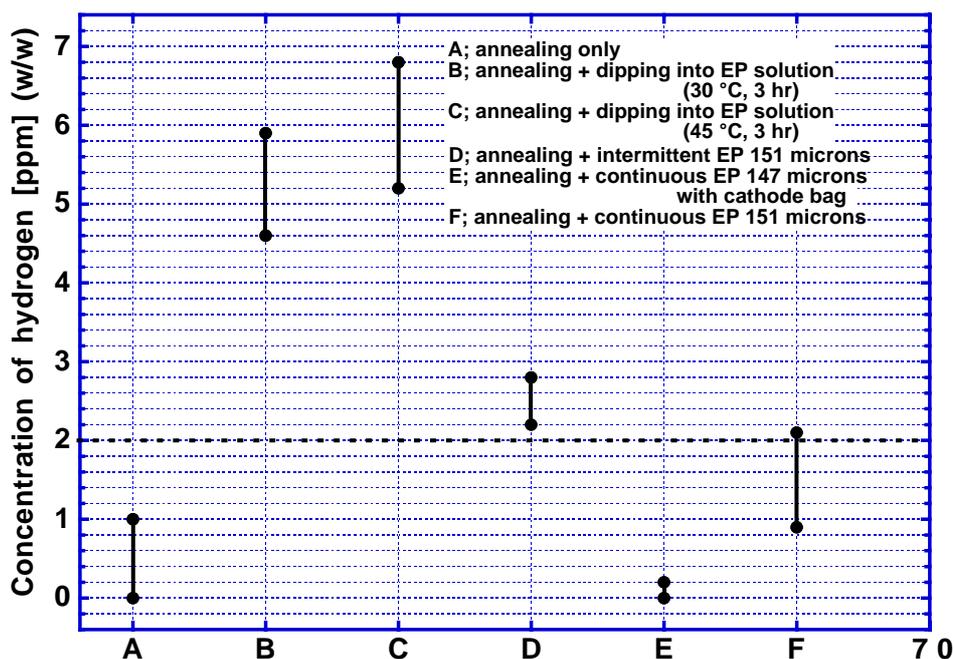


図 5-4. 各種電解研磨に対する水素吸蔵[5-2]

5.3.2 30 電解研磨液浸漬

5.3.1 でアニールを施したニオブサンプルを 30 に保持した電解研磨液に 3 時間浸漬した後、水素ガス分析した。2 つのサンプルを測定し、水素濃度は各々 4.6ppm、5.9ppm であった。明らかな水素吸蔵が観察された（図 5-4）。

5.3.3 45 電解研磨液浸漬

5.3.1 でアニールを施したニオブサンプルを 45 に保持された電解研磨液に 3 時間浸漬した後、水素ガス分析した。2 サンプルを測定し、水素濃度は 5.2ppm、6.8ppm と液温が 30 の場合よりも更に顕著な水素吸蔵が観察された(図 5-4)。

5.3.4 間欠電解研磨

5.3.1 でアニールを施したニオブサンプルを間欠電解研磨した。3 分通電-3 分攪拌の間欠電解研磨で片面当たり 151 μm 研磨除去し、水素ガス分析を行った。2 サンプルを測定し、水素濃度は 2.2ppm、2.8ppm と有意な水素濃度の上昇が見られた(図 5-4)。

5.3.5 テフロンバッグ付き連続電解研磨

陰極にテフロンバッグを着けて(図 5-5 で液中に黒く見えるのがテフロンバッグ)、5.3.1 でアニールを施したニオブサンプル(図 5-5)を連続電解研磨した。片面当たり 147 μm 研磨除去し、水素ガス分析を行った。0.4ppm、0.6ppm と水素濃度の上昇が見られなかった(図 5-4)。



図 5-5. サンプルの電解研磨
(奥がニオブサンプル)



図 5-6. アルミ治具に取付けた
ニオブサンプル

5.3.6 テフロンバッグ無し連続電解研磨

5.3.1 で真空空熱処理したニオブサンプルを陰極にテフロンバッグを着けずに連続電解研磨し、片面当たり 151 μ m 研磨除去し水素ガス分析を行った。結果は 0.9ppm、2.1ppm であり、一個のサンプルで水素濃度の上昇が見られた（図 5-4）

以上の結果から加速空洞を使った水素病の試験結果（表 5-1）と、ニオブサンプルによる試験結果（図 5-4）とは非常に良い相関性を示した[5-2]。今後表面処理に於ける水素病の有無を確認する上で、この水素ガス分析は非常に良い見通しを与えてくれると期待される。次章からは水素病フリーの表面処理法の開発を試みるが、その際、ニオブサンプルに適用して水素ガス分析の結果から有望な方向を探ることにする。

参考文献

- [5-1] K. Saito, et al., “R&D of SUPERCONDUCTING CAVITIES at KEK”,
Proceedings of the 4th Workshop on RF Superconductivity, 635-694 (1990)
- [5-2] T. Higuchi et al., ”HYDROGEN Q-DISEASE AND ELECTROPOLISHING”,
Proceedings of the 10th Workshop on RF Superconductivity, to be published
(2001)